# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

P. 10

(11)Publication number:

02-286702

(43)Date of publication of application: 26.11.1990

(51)Int.Cl.

CO8F 12/08

COSF 2/00

(21)Application number : 01-107376

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing:

28.04.1989

(72)Inventor: ARITO YUUICHI

SHO KAZUHIKO KASAHARA HIDEO

## (54) STYRENE POLYMER AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title polymer having a yield point and a breaking point in a stress/strain test and excellent strengths by performing the bulk-polymerization or solution-polymerization of a styrene monomer in two stages and adding an initiator in the second stage of the polymerization. CONSTITUTION: In the bulk polymerization or solution polymerization of a styrene monomer, a starting monomer solution based on a styrene monomer is continuously fed to a prepolymerizer and prepolymerized until the polymer concentration reaches 40wt.% or higher. The reaction mixture is then led to a post-polymerizer which can give a flow pattern like plug flow. An initiator is added to the mixture at the inlet or at least one intermediate point of this reactor, and the mixture is polymerized at a temperature not exceeding 180° C in this reactor and polymerized until the polymer concentration in the polymerization solution at the outlet of the post-polymerizer reaches 75wt.%. In this way, a styrene polymer having a yield point and a breaking point in a stress/ strain test and excellent strengths can be continuously produced.

### ⑩ 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

## ◎ 公開特許公報(A) 平2-286702

⑤Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

63公開 平成2年(1990)11月26日

C 08 F 12/08 2/00 MJT MAG

7445-4 J 7107-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

**國発明の名称** スチレン系重合体及びその製造方法

②特 願 平1-107376

20出 願 平1(1989)4月28日

⑫発 明 者 有 戸 裕 一 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株

式会社内

@発 明 者 正 和 彦 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株

式会补内

@発 明 者 笠 原 秀 夫 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株

式会社内

⑪出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

## 明 細 書

#### 1. 発明の名称

スチレン系重合体及びその製造方法

#### 2. 特許請求の範囲

(1) スチレン系単量体を塊状又は溶液を合して於れて、スチレン系量量体を連続的には溶液を含法溶液では、スチレン系量量体を連続的には、なる原料ででで、スチレン系量量体を主体を主体を表現ののでは、ないないのでは、な

(2) 応力 - 歪み試験に於いて、降伏点と破断点を有することを特徴とする強度の優れたスチレン系重合体

#### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は塊状もしくは溶液重合法に関し、さらに詳しくは、重合後半に開始剤を添加し重合率を高めることにより、応力一歪み試験に於いて、降伏点と破断点を有する強度の優れたスチレン系重合体及びその連続塊状もしくは溶液重合に関するものである。

スチレン系重合体は、透明性、成形性、剛性に優れた樹脂であるところから、以前から家庭用品、電気製品などの成形材料として広く用いられてきたが、最近原材料の高騰から他の高品位樹脂を比較的コストの安い樹脂へ切り替える方向にあり、スチレン系重合体に対する需要は一層増大の傾向にある。これとともに、利用分野を拡大する為、及び製品の生産性を高める為スチレン系重合体の強度、成形性の改良の要望が高まっている。

(従来の技術)

これまで、塊状重合又は溶液重合によりスチレン系重合体を製造する場合に、耐衝撃強度の高い

スチレン系重合体を得るには、平均分子量を大き くすれば良いことが知られている。そして、スチ レン系重合体の平均分子量を大きくする手段とし ては、重合温度を低くしたり、重合開始剤の使用 量を減少させる方法が知られているが、このよう な方法は重合速度を遅くする為、生産性が低下す るのを免れない。特開昭60-28407号公報 で高分子量スチレン重合体を連続的に塊状又は溶 液重合法で工業的に有利な方法で製造する方法が 呈示されている。他方、平均分子量を大きくする ことにより、成形性が低下する。成形品の生産性 を高める為、高速成形が望まれており、その為に 成形性、強度の優れたスチレン系重合体が望まれ ている。この要求に対しては分子量を高めるだけ では対応できない。特公昭62-61231号公 報でスチレン系重合体の強度向上の為に低分子量 重合体成分の含有量を極力減少させることが有効 であることが示されている。

しかし、かかる方法では若干の強度向上は期待 できるものの、スチレン系重合体本来の脆性破壊

- 3 -

断点を有する強度の優れたスチレン系重合体を与える製造技術を確立すべく鋭意検討し、本発明に 到達した。

#### (課題を解決するための手段)

すなわち、本発明はスチレン系単量体を連続である。本発明はスチレン系重合体を連続では深を重合体を連続では深を重合にないて、スチレン系単量体を連続の設立る方法に於いて重合では変が40重量が40重量が40重量を投資を対したでは、変数を対して、重合を対して、重合を対して、重合を対して、重合を対して、重合を対して、重合を対して、重合を対して、重合を対して、重合を対して、重合を対して、変数を対して、重要を対して、変数を対して、重要を対して、重要を対して、重要を対して、重要を対して、重要を対して、重要を対して、重要を対して、重要を対して、重要を対して、重要を対して、重要を対して、重要を対して、重要を対して、重要を対して、表表を提供するものである。

又、本発明は、応力 - 歪み試験に於いて、降伏 点を示した後、破断に至るという破壊挙動を示す ことを特徴とするスチレン系重合体を提供するも 挙動が変わるまでにはない。すなしてない。すなしてない。すなしてないないに対して至み試験にはないにながになり、これである。 対して至るのではないのであるではないのである。 できるできるが、ないのである。 できるが、ないのである。 できるが、ないのである。 できるが、ないのである。 できるが、ないのである。 できるが、ないのである。 できるが、ないのでは、ないないのでは、ないないのでは、ないでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないでは、ないでは、ないでは、ないでは、ない

#### (発明が解決しようとする課題)

本発明者らはかかる現状を鑑み、良好な成形性を与える分子量を有するスチレン系重合体から高い耐衝撃性を与える高分子量重合体まで、すなわち標準粘度で20~80センチポイズの範囲のスチレン系重合体を、同一手法で従来の脆性破壊挙動とは異なる応力 - 歪み試験に於いて降伏点と破

- 4 -

のである。

本発明で用いるスチレン系単量体はスチレン系列で用いるスチレン系列である。スチレン誘導体の代表的なものとしてはクーメチルスチレン、リーメチルスチレン等である。本発明を使用することがである。溶媒としてイン、エチレンである。溶媒としては、、インのではないが、の重量%~15重量%の範囲の使用が好ましい。

本発明に於いては、まず予備重合段階で重合溶液中のポリマー濃度が少なくとも40重量%になる迄重合を行う必要がある。より好ましくは45重量%から60重量%の範囲になる迄重合する。ポリマー濃度が40重量%以下では、後段重合反応機での重合負荷が大きく、温度制御、分子量制

- 6 -

御が困難になるので好ましくない。予備重合条件は特に限定されるものではない。公知の重合方法、例えば熱重合、開始剤を用いた重合方法を用いることができる。又、前段重合反応機も公知の反応機、例えば完全混合反応機、管型反応機あるいはこれらの組み合わせの反応機等が使用できる。

次に前段重合反応機から出た予備重合溶液を後段重合反応機に導く。後段重合反応機は押し出し流れに近い流動パターンを与える反応機である必要がある。この反応機としては空間部を有する模型二軸反応機、静的混合器を内臓した反応機、攪拌式塔型反応機が使用出きる。

あるいはこれらの反応機を組み合わせて使用することも可能である。特に横型二軸重合反応機を使用することが好ましい。完全混合特性に近い流動パターンを与える反応機を使用すると、重合率が高くなるにつれて、攪拌動力が異常に大きくなり経済的でない。又、反応液の粘度が高くなるにつれて、混合特性、除熱能力が悪くなり、重合反応を制御す

- 7 -

す。Bは反応系に供給される全スチレン系単量体 100重量部に対する活性酸素量換算での開始剤 の重量部数を表す。ここで言う活性酸素量とは、 有機過酸化物中に存在する過酸化物結合中の活性 酸素(一〇一)の量を意味する。開始剤の添加場 所は特に限定されることは無いが、後段反応機の 最初又は途中添加の場合は(後段重合反応機全容 積/(開始剤添加場所数+1))の値が同じ程度 になるような所に添加場所を決めるのがよい。

 るのが困難となり、結果として低分子量重合体を 多量に生成するので好ましくない。

後段重合反応機では、開始剤を後段重合反応機 の最初又は途中の一ケ所以上の場所に添加する必 要がある。より好ましくは二ケ所以上の場所に添 加することがよい。開始剤の添加量は100000≥ A /B≥3000の範囲であることが好ましい。より好 ましくは60000 ≧ A / B ≥ 4000の範囲である。開 始剤を添加しないと、本発明でいう応力-歪み試 験に於いて降伏点と破断点を有する破壊挙動が発 現せず強度の優れたスチレン系重合体が得られな い。又添加する開始剤量が100000 < A / B である 時は本発明の効果が十分に発現せず、A/B< 3000である時は、低分子量重合体が多量に生成し 本発明の効果が十分に発現しない。又、開始剤濃 度が高い為、重合反応を制御することが非常に困 難になる。ここで言うAは後段重合反応機で生成 するポリマー重量% (最終反応機出口の重合溶液 中のポリマー濃度 (重量%) -予備重合反応機出 口の重合溶液中のポリマー濃度(重量%))を表

**-** 8 -

面に滴下するだけでよい。

均一混合時間も特に限定されるものではないが、 三十分以内で均一混合することが好ましい。 均一 混合に長時間かけることは、高濃度開始剤が長時 間局在化することになり、低分子量重合体を生成 し本発明の効果が発現せず強度低下を招く為好ま しく無い。開始剤の添加方法としては、開始剤単 独を添加してもよいし、あるいは開始剤をスチレ ン系単量体あるいは重合溶媒等に希釈して添加し てもよい。

開始剤の種類としては、10時間半減期の温度が80℃~140℃の範囲の有機過酸化物が使用出来る。このような有機過酸化物の代表的なものとしては、2,2ーピス(tーブチルパーオキシ)オクタン、1,1ーピス(tーブチルパーオキシ)ー3,3,5ートリメチルシクロヘキサン、1,1ーピス(tーブチルパーオキシ) ウロヘキサン、4,4ーピス(tーブチルパーオキシ) 吉草酸 nーブチルのようなパーオキシケクール類、2,5ージメチ

 $\nu - 2, 5 - ジ (t - プチルパーオキシ) ヘキシン$ - 3 のようなジアルキルパーオキシド類、 t - ブ チルパーオキシアセテート、ヒーブチルパーオキ シ-3,3,5-トリメチルヘキサノエート、t-プ チルパーオキシラウレート、t-プチルパーオキ シベンゾエート、ジーt-ブチルジパーオキシイ ソフタレート、2,5 - ジメチル - 2,5 - ジ (ベン ゾイルパーオキシ) ヘキサン、 t - ブチルパーオ キシイソプロピルカーボネートのようなパーオキ シエステル類、メチルエチルケトンパーオキシド、 シクロヘキサノンパーオキシド、のようなケトン パーオキシド類、ジイソプロピルベンゼンヒドロ パーオキシド、p-メタンヒドロパーオキシド、 のようなヒドロパーオキシド類を挙げることが出 来る。80℃以下の10時間半減期温度を有する 開始剤では、短時間で分解反応が生じ、局部的に ラジカル濃度が高くなり低分子量重合体を生成し 好ましくない。又、140℃以上の10時間半減 期温度を有する開始剤では、反応機内で完全に消 費されず、高温に曝される回収工程まで残り、回

-11-

収工程で低分子量重合体を生成したり、分子鎖を生じさせ品質低下を招くので好ましくない。ここで言う有機過酸化物の10時間半減期を示す分解温度は、これをラジカルに対して比較的不活性な溶剤例えばトルエン、ベンゼンに0.1モル/Lの濃度で溶解し、この溶液を窒素置換したがラス管中に密封し、恒温槽に浸析し、熱分解させるという実験を、恒温槽の温度を変えて繰り返して行い、以下のようにして求めることができる。

すなわち、この分解反応は近似的に一次反応として取り扱うことが出来るので、分解有機過酸化物量 (X) と分解速度定数 (K) と時間 (t) と有機過酸化物の初期濃度 (a) の間には次の式が成り立つ。

d X / d t = K (a - X) · · · · · · ①
L n (a / (a - X)) = K \* t · · · ②
したがって、tと(a / (a - X)) とを一軸対
数目盛りのグラフとしてプロットすると得られる
直線の勾配から分解速度定数(K)を求めること
ができる。

- 1 2 -

他方においてKに関しては、

K = A e x p ( - Δ E / R T) · · · · ③
(但し、 A は頻度因子、 Δ E は活性化エネルギー、
R は気体定数、 T は温度)

の関係式が成り立つので、異なった温度について Kを計算し、Ln(t)1/2と1/Tの関係をグ ラフにプロットし、得られた直線から10時間半 減期((t)1/2)を示す分解温度を得ることが 出来る。

後段重合反応機での重合温度は、製造すべき重合体の分子量によって決まるが、いかなる分子量のスチレン系重合体であれ180で以下、好ましくは170で以下で重合する必要がある。180で以上で重合すると、低分子量重合体が多量に生成して好ましくない。目標分子量が重合温度のみで調整できない場合は、添加する開始剤量、分子量調整剤量あるいは溶媒量等で制御しなければならない。

最終反応機出口の重合溶液中のポリマー濃度は 75重量%以上、好ましくは80重量%以上まで 重合する必要がある。開始剤を追添してもポリマー濃度が75重量%未満であれば本発明で言う応力-歪み試験において、降伏点と破断点を有するスチレン系重合体は得られない。

最終反応機を出た重合溶液は通常のスチレンスでは通常のスチされて化単なでは溶液を重合に変われる。本発明で言うスチレンが、標準粘度を体のの関定されるものではないが、標準粘度を体のが発生を必要である。本発明の製造するのではないが、できるのではないができるのではないができる。とでにおいるとなるもので、例えば、オストワルドキるを度をできる。とのでは、カーフルドをするのにできる。

本発明の方法により、応力 - 歪み試験に於いて 降伏点と破断点を有する強度の優れたスチレン系 重合体が得られる。特に分子量が40万以下であ

- 1 4 -

っても降伏点と破断点を有し、成形性と強度のバランスが優れており、各種製品の成形材料として 好適に用いることが出来る。

又、未反応スチレン系単量体及び/又は溶媒を 回収する前又は後の任意の段階でスチレン系重合 体に慣用されている添加剤、例えば酸化防止剤、 滑剤、可塑剤、難燃剤、着色剤等を配合すること もできる。

以下実施例で本発明を更に詳しく説明する。但 し、本発明はこれらの実施例によって限定される ものではない。

#### (実施例)

#### 実施例-1

添付の図-1に記載した装置により、ポリスチレンの重合を行った。前段重合反応機は完全混合型反応機であり容量は50L、後段重合反応機-1、2は静的混合器を内臓した管型重合反応機であり、容量は各々20Lである。重合溶液と開始利を混合する為に二ケ所に静的混合器を設置した。各々の容量は1Lである。スチレン93重量部、

- 1 5 -

型反応機であり容量は50L、後段重合反応機は 模型二軸重合反応機である。重合溶液容量が50 Lになるように制御しつつ運転した。重合溶液 開始剤を混合する為に模型二軸重合反応機入口に 静的混合器を設置した。容量は1Lである。後 重合反応機の途中に開始剤溶液を添加する設備 設置してある。(表-1)に示す重合条件以外実 施例-1と同様にして実験を行った。物性評価結 果を(表-2)に示す。

(以下余白)

エチルベンゼン7重量部からなる原料溶液を10 L/H の流量で前段重合反応機に供給する。前段重合反応機を出た予備重合溶液及び後段重合反応機の途中に添加する開始剤として1,1ービス(tーブチルパーオキシ)シクロヘキサン(10時間半減期91℃、活性酸素量8.62%)を用いる。この開始剤を1重量%エチルベンを液後段重合を、よの開始和とで使用する。最終反応機(後段重合を、よの開始を出た後脱揮されベレット化される。(表ー1)に示した重合条件で重合を実施し、重合開始を採取したので、表した。物性評価結果を(表ー2)に示した。

実施例-2、比較例-1、比較例-2

(表-1) に示した重合条件以外、実施例-1 と同様にして実験を実施した。物性評価結果を (表-2) に示した。

#### 実施例-3

添付の図-2に記載した装置により、ポリスチレンの重合を行った。前段重合反応機は完全混合

- 16-

### (表-1)

	_E	温度	(3)	開始利益	5加部数 100	#リマーガ	度%)	A / B
	前重反機 段合応	後重反機 日本 1	後重反機 至 反 機 - 2	大量が一段の部別を	を を を を を を を を を を を を を を を を り の を り の を り の を り の を り の り の	、前重反機出 一般合応 口	最反機出	
実施例 1	130	130	140	0.010	0.010	47	83	20882
実施例 2	130	130	145	0.005	0.005	47	84	42923
実施例3	130	130	145	0.020	0.020	47	92	13051
比較例 1	130	135	145			47	76	0
比較例 2	130	130	190	0.005	0.005	47	88	47564
比較例 3	130	130	130	0.005	0.005	47	73	30162

(注) 実施例-3、比較例-3の後段重合反応機 -1、2の温度は後段重合反応機の各々前 半部、後半部の温度を表す。

(以下余白)

	料板	MFR	引養り応力	カー歪み試験	引張強度	由げ弾性率
	(cps)	g/10min	ストントン	田禁 田禁トの バターン 回旋 (Kg.mm)	(Kg/cm²)	(Kg/cm²)
実施例1	33	1.4	4	648	548	34500
実施例2	31	1.7	Y	624	543	34300
実施例3	33	1.5	4	632	546	34500
比較例1	32	1.6	В	451	546	34500
比較例2	30	1.8	М	449	539	34300
比較例3	35	1.4	В	456	547	34600

- 19-

表

示した後破断に至るというパターンAを示して従破断に至るというパターと教例ー3はは破反して比較例ー1~降伏点を。そのボリスチレンの挙動を示している。そのにカー2の時間を示す。を例ー1~実施例ー3の強度が著したのの情値は比較例ー3の強度が著したのの情でである。流動性、剛性は比較のといることが理解出来る。流動性、剛性は比較例と比べても差はない。

分子量を高くした実施例-4(標準粘度39 cps)、実施例-5、-6(標準粘度64cps)の場合も同じことがいえる。応力-歪み試験に於いて、降伏点を示した後破断に至るという破壊パターンAを示し、引張り応力-歪み曲線下の面積値は比較例の各々1.5、1.6倍の値を示している。その他の物性、流動性、剛性は比較例と比べても差はない。

実施例-1~6から理解できるように分子量が

比較例-3

(表-1)に示す重合条件以外実施例-3と同様にして実験を行った。物性評価結果を(表-2)に示す。

実施例-4、比較例-4

スチレン95重量部、エチルベンゼン4.99重量部、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン0.01重量部からなる原料溶液を前段重合反応機に供給する以外実施例-3と同じ装置、方法で(表-3)に示した重合条件で重合を実施し製品を得た物性評価結果を(表-4)に示した。実施例-5、-6、比較例-5

スチレン98重量部、エチルベンゼン1.99重量部、1.1-ビス(tーブチルパーオキン)シクロヘキサン0.01重量部からなる原料溶液を前段重合反応機に供給する以外実施例-1と同じ装置、方法で(表-3)に示した重合条件で重合を実施し製品を得た物性評価結果を(表-4)に示した。実施例-1~実施例-3は(図-3)に示した

ように、応力一歪み試験に於いて、全て降伏点を

-20-

「標準粘度で 2 0 cps ~ 8 0 cps の範囲、特に 3 0 cps ~ 4 0 cps と分子量の比較的低い領域に於いても本発明の製造方法を用いることにより、

(表 - 3)

	_ <b>1</b>	含温度	(2)	開始剂	<b>系加部数</b>	#17-2	農度	A/B
	削重反機 段合応	後重反機	後重反機	スチン 重量が利用 日日	10の数目	(前重反機出重段合応口	度分最反機出	
実施例 4	123	135	145	0.010	0.015	51	86	16241
比較例 4	123	130	150			51	76	0
実施例 5	105	120	140	0.010	0.010	46	81	10151
実施例 6	105	120	150	0.010	0.010	46	80	19722
比較例 5	105	120	150	0.010		46	73	31323

(注) 実施例 - 4、比較例 - 4の後段重合反応機 - 1、2の温度は後段重合反応機の各々前 半部、後半部の温度を表す。

	<b>衛</b>	MFR	引張り応え	引張り応力一番み試験	引張強度	曲げ彈性率
	(cps)	8/10min	いかま	目禁 トラ 回動 (Kg.mm)	(Kg/cm²)	(Kg/cm²)
実施例4	39	1.1	4	742	558	35500
比較例4	38	1.2	В	487	556	35500
実施例5	65	0.3	٧	803	592	36000
実施例 6	64	0.4	٧	199	298	35900
比較例5	64	0.4	В	506	591	35900

- Z3 -

装置で計算した。

4. 図面の簡単な説明

(表-4)

図-1、図-2は実施例で用いられる装置の説明図、図-3は応力-歪み曲線のパターン図である。

図-1の説明記号

- ①…前段重合反応機 (完全混合型反応機)
- ②…後段重合反応機-1 (静的混合器内臓)
- ③…後段重合反応機-2 (静的混合器内臓)
- ④…脱揮槽
- ⑤-1、⑤-2…静的混合器
- ●-1…原料溶液フィードポンプ
- ⑤ 2、⑥ 3 … 開始剤溶液フィードポンプ
- ①-1、①-2…重合溶液移送ポンプ
- ⑦-3…溶融樹脂移送ポンプ
- 图…予熱器
- ⑨…真空ライン
- ⑩…溶融樹脂移送ライン
- 図-2の説明記号
- ①…前段重合反応機 (完全混合型反応機)

同一手法で強度の優れた従来のスチレン系重合体 とは破壊挙動の異なるスチレン系重合体が得られ \*\*\*

物性測定方法は以下の方法を用いた。

標準粘度: 2 5 ℃の恒温槽中でオストワルドキャ ノンフェンスケ粘度管 # 3 5 0 を用い てスチレン重合体の 1 0 重量 % トルエ

ン溶液の粘度を測定

メルトフローレート (MFR): ISO R1133 の方法に準じて測定

曲げ弾性率:ASTM D790の方法に準じて 棚 宮

引張り強度: ASTM D638の方法に準じて 測定

応力-歪み曲線のパターン:引張り強度測定時の チャート

応力 – 歪み曲線下の面積: 島津製作所製オートグ ラフAG – 5 0 0 0 A を用いて ASTM D 6 3 8 の方法に準じて 測定し、付属のコンピューター処理

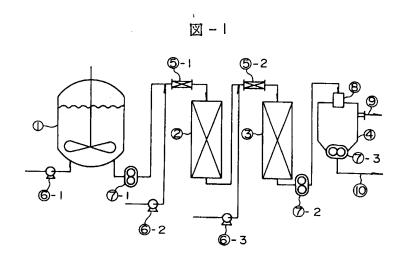
- 2 4 -

- ②…後段重合反応機(横型二軸反応機)
- ③ … 脱揮槽
- ④…静的混合器
- ⑤-1…原料溶液フィードポンプ
- ⑤ 2、⑥ 3 … 開始剤溶液フィードポンプ
- ⑤ − 4 … スチレン系単量体又は溶媒フィードポンプ
- ⑥-1、⑥-2…重合溶液移送ポンプ
- ⑥-3…溶融樹脂移送ポンプ
- の…ニードルバルブ
- ⑧…真空ライン
- ⑨…予熱器
- 10…真空ライン
- ⑪…溶融樹脂移送ライン

特許出願人 旭化成工業株式会社

- 2 5 -

- 2 6 -



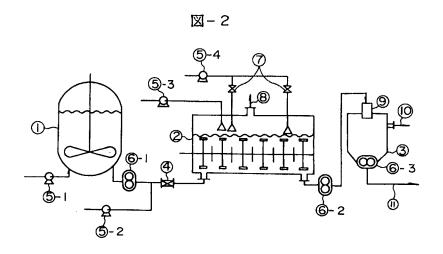


図-3

